

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **04369577 A**

(43) Date of publication of application: **22.12.92**

(51) Int. Cl.

B41M 5/26

G11B 7/26

(21) Application number: **03147293**

(22) Date of filing: **19.06.91**

(71) Applicant: **mitsui toatsu chem inc**

(72) Inventor: **YOKOTA CHIAKI
MOMOTAKE HIROYUKI
SASAGAWA TOMOYOSHI
ASAMI TAKUO**

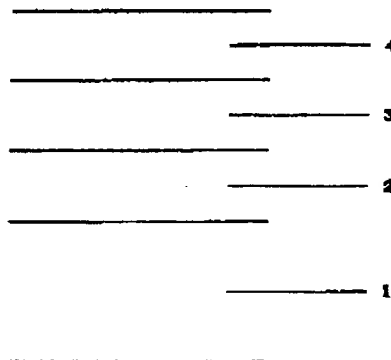
**(54) MANUFACTURE OF OPTICAL RECORDING
MEDIUM**

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium which eliminates the generation of blisters and allows a recording layer to stick to a reflective layer closely by controlling a residual solvent density.

CONSTITUTION: The subject optical recording medium consists of a recording layer, a reflective layer and a protecting layer provided in that order, on a substrate. The reflective layer is formed, if the residual solvent amount contained in the recording layer is 10wt.% of lower compared to the total weight of the recording layer. Further, the recording layer 2 where pits are formed by absorption of a laser beam is provided on the transparent substrate 1 where a pre groove formed. In addition, the reflective layer 3 for increasing a reflection factor is provided on the recording layer, and the protecting layer 4 for protecting the recording layer and the reflective layer is provided on the reflective layer 3.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-369577

(43) 公開日 平成4年(1992)12月22日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/26		7215-5D		
G 1 1 B 7/26		8305-2H	B 4 1 M 5/26	W

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平3-147293
 (22) 出願日 平成3年(1991)6月19日

(71) 出願人 000003126
 三井東圧化学株式会社
 東京都千代田区豊が岡三丁目2番5号
 (72) 発明者 横田 千秋
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内
 (72) 発明者 百武 宏之
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内
 (72) 発明者 笹川 知由
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光記録媒体の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 基板上に記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体の製造方法において、フタロシアン色素から成る記録層中に含まれる残留溶媒量が、記録層に対して特定量以下の時に反射層の成膜を行う光記録媒体の製造方法。

【効果】 基板と記録層との密着性を高め、また、記録層と反射層の界面にできる水泡（プリスター）の発生を大きく抑えることが可能となる。

_____ 4
 _____ 3
 _____ 2
 _____ 1

- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層
- 4 保護層

(2)

特開平4-369577

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に記録層、反射層、および保護層がこの順に設けられた光記録媒体の製造方法において、記録層中に含まれる残留溶媒量が、記録層に対して10重量%以下の時に反射層の成膜を行うことを特徴とする光記録媒体の製造方法。

【請求項2】 上記記録層がフタロシアニン色素を含むことを特徴とする請求項1記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項3】 記録層中に含まれる残留溶媒量を、記録層に対して2重量%以下とする請求項1記載の光記録媒体の製造方法。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれかの方法により製造された光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録媒体、特に金属反射層を有する単板形光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の急速な情報化社会の進展に伴い、磁気記録媒体に比べ格段に高密度記録が可能な光記録媒体の利用・研究が盛んに行われている。この光記録媒体としては、あらかじめ情報が記録されており再生のみが可能な再生専用型、利用者によって情報の記録および再生が可能な追記型、および情報の記録・再生・消去が可能な書換え型が知られている。なかでも追記型は、書換え型よりも一般に安価で保存性に優れるため、大量のデータをコンパクトに保存しておく媒体として広く普及しつつある。この追記型の光記録媒体は、Te、Biなどの金属膜や、シアニン、フタロシアニンなどの色素膜等を基板上に記録層としてもっており、レーザー光を照射してこの記録層に物理的および/あるいは化学的变化を起こさせてピットを形成することによって情報を記録し、このピットを記録時よりも十分に弱いレーザー光によって読みだして再生を行うものである。このような光記録媒体では、ピット形成を容易にするため記録層上に空間を確保するのが一般的である。具体的には、記録層をもった基板2枚を、記録層が対向しかつ2枚の基板の間に空隙ができるように貼り合わせた、いわゆるエアサンドイッチ構造がとられる。

【0003】 一方、再生専用型の光記録媒体が、コンパクトディスク(CD)やレーザーディスクなどとして広く一般に普及しているのは周知の通りである。この光記録媒体の構造を図1に示す。この光記録媒体は、あらかじめ基板1にピットを形成しておき、そのピット形成面にAu、Al等の金属層を反射層3として設け、さらにその上に保護層4を形成したものである。なかでもCDは、これまでの音楽レコードに比べ取り扱いやすく半永久的に使用できるという利点から、わが国においてはレコードにとって代わりつつある。このようにCDが広く

利用されるにつれて、このCDの再生装置であるコンパクトディスクプレーヤー(CDプレーヤー)もレコードプレーヤーに肩を並べるほど広く普及している。このようにきわめて広く普及しているCDは、一般にスタンパーと呼ばれる原盤をもとにして射出成形によって情報ビットをもつ基板を作製する。この方法では同じCDを大量にかつ安価に製造することは容易であるが、スタンパーが高価なため、少量のCDを作製することには向いていない。また当然のことながら、CDは再生専用であるため、利用者が自由に音楽や情報を記録することは不可能である。そこで、少量のCDを安価に作製するため、あるいは利用者が自由に記録を行うための、記録可能なCD(追記型CD)の開発が盛んに行われている。

【0004】 最近、提案された追記型CDは、図2に示すような構造になっている。すなわち、基板1上に記録層2を設け、その上に反射層3を設けて、さらにその上に保護層4を設けた単板型の光記録媒体である。このような構造にすることによって、記録後の追記型CDが通常の再生専用CDと互換性をもつことが可能になる。すなわち、エアサンドイッチ型構造ではなく単板型構造にすることによってその厚さを1.2mmという薄さにするのが可能になる。また、反射層を設けることにより、再生専用CDと同等の反射率70%以上を獲得することが可能となるとする。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 従来の記録層の成膜方法としては、有機系色素を適当な溶媒に溶かし、プリグルーブ(案内溝)を形成した透明な基板の上に塗布する方法を用いている。塗布した記録層は適当な乾燥工程を経た後、反射層をその上に形成しているが、従来の有機色素系の記録層をプラスチック基板上に有する追記型CDにおいては、反射層と記録層との密着性が弱く、また、媒体を高温、高湿度下の条件に長時間放置した場合、プリスターと呼ばれる記録層と反射層の界面にできる水泡(以下プリスターと呼ぶ)が、特にレーザーで記録された部分に多く発生し課題とされていた。一般に記録層に記録する時、反射層と記録層との密着性の低下や、このプリスターの発生は、読み取り時の信号のC/N比や二次高調波歪に影響を与え、ジッターやブロックエラーレートの増大につながる。そのため、反射層と記録層との密着性を高め、プリスターの発生を抑えることが記録特性の向上に必要である。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、反射層を形成する際に、記録層に含まれる残留溶媒量を特定の値以下に減らしておくことによって、基板と記録層との密着性を高め、記録時のプリスターの発生を大きく抑えることが出来ることを見出し、本発明に至ったものである。すなわち、本発明は、基板上に記録層、反射層、および保護層

(3)

特開平4-369577

3

がこの順に設けられた光記録媒体の製造方法において、記録層中に含まれる残留溶媒量が、記録層に対して10重量%以下の時に反射層の成膜を行うことを特徴とする光記録媒体の製造方法、を要旨とするものである。

【0007】以下、本発明の構成要件を詳細に説明する。本発明の光記録媒体の構成は図2に示した追記型CDと基本的に同一である。すなわち、ブリグループを(案内溝)を形成した透明な基板1の上にレーザー光を吸収してピットを形成する記録層2が設けられており、その記録層の上に反射率を増大させるための反射層3が設けられており、さらにその上に記録層および反射層を保護するための保護層4が設けられているものである。上記基板の材質としては、半導体レーザーの光を実質的に透過し、通常の光記録媒体に用いられる材料ならば、いかなるものも使用できる。たとえば、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ポリエステル樹脂、アモルファスポリオレフィンなどの高分子材料、あるいはガラスなどの無機材料等を利用できる。これらの材料を射出成形によって、あるいは2P法などによってブリグループを形成した基板とする。

【0008】記録層は記録レーザー光を吸収して物理的及び/あるいは化学的变化を起こし、再生レーザー光でその形状変化を読み取ることが可能であるような物質であれば特に限定されない。たとえば、半導体レーザー波長域に吸収を有する以下のような各種の有機色素を用いることができる。すなわち、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、シアニン系色素、スクワリリウム系色素、ビリリウム系色素、チオビリリウム系色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素、NI、Crなどの金属塩系色素、インドフェノール系色素、トリフェニルメタン系色素、キサンテン系色素、インダンスレン系色素、インジゴ系色素、チオインジゴ系色素、メロシアニン系色素、チアジン系色素、アクリジン系色素、オキサジン系色素、アゾ系色素などを挙げることができる。なかでも、フタロシアニン系色素はその高い耐光性・耐久性から特に好ましいものである。

【0009】これらの色素は単独で用いてもよいし、2種類以上の色素を混合して用いてもよい。また、必要に応じて紫外線吸収剤、一重項酸素クエンチャー、結合剤等の添加物質を加えることもできる。これらの物質を、上記基板上に均一な膜として成膜し、記録層を形成させる。このとき、反射膜を形成後に十分な反射率が得られるように、あらかじめ記録層の膜厚および光吸収成分の濃度を調整することが好ましい。この記録層を形成する方法としては、スピンコート法、ディップコート法、バーコート法などの塗布法を用いることができる。これは、記録層として用いる物質を溶剤に溶解して塗布液を調整し、これを上記基板上に塗布後、乾燥して成膜する

4

ものである。このときの溶剤としては、以下のような各種有機溶剤が利用可能である。すなわち、n-ヘキサン、n-オクタン、イソオクタン、シクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；1,2-ジクロロエタン、クロロホルムなどのハロゲン化炭化水素；メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール；ジエチルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル；メチルセロソルブ、エチルセロソルブなどのセロソルブ；メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン；酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル；2,2,3,3-テトラフルオロプロパノールなどのフッ素化アルコールなどを用いることができる。これらの有機溶剤は単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、これらの溶剤を用いる場合、記録層として用いる物質を溶解するだけでなく、このとき用いる基板に対してダメージを与えないものを選択する必要があることは言うまでもない。

【0010】本発明においては、有機系色素に対する上記溶媒の残存量が、記録層中に10重量%以下の条件で、反射層の成膜を行う必要がある。この溶媒残存量が10重量%よりも大きい時に成膜を行うと、媒体を高温、高温度下の条件に長時間放置した場合、記録層と反射層の界面においてプリスターの発生率を大幅に増大させてしまう。また、このとき反射層と記録層の密着性が悪化し、反射層が剥離しやすくなってしまふ。このようなプリスターの発生や剥離が起こった場合、信号の記録・再生が不可能になり重大な問題を引き起こす。本発明において、高温、高温度下の条件に長時間放置した場合の記録層と反射層界面でのプリスターの発生は、溶媒残存量を記録層に対して特に2重量%以下に規定することによってほぼゼロに抑えることができる。

【0011】この有機系色素中の溶媒残存量を本発明で規定する条件下にコントロールすることは、通常は、単に自然放置しただけでは、達成することはかなり困難である。したがって、成膜後の乾燥条件を、適切にコントロールすることが重要である。例えば、記録層塗布後に、真空乾燥、送風乾燥、あるいは高温乾燥等を、意図的に行うことによって、初めて記録層中の溶媒の残存量を本発明で規定する範囲になるように、調節することができるのである。この条件は容易に実験的に決定することが可能である。残留溶媒を測定するには、記録層を剥離して乾燥減量を求める方法、また、赤外分光法によりピーク強度比から求める方法、別の溶媒に溶解してガスクロマトグラフィーにより定性、定量することが可能である。したがって、もし、ある乾燥条件下で、溶媒残存量が本発明で規定する範囲まで充分減少しなかった場合は、所望の残存量になるまで、分析を行いながら、さらに乾燥を継続して、乾燥条件を決定すればよいのである。なお、記録層の膜の厚みは特に限定するものではないが、通常30~500nm程度である。

【0012】記録層上には、金属の反射層を形成する。この反射層は、単一金属のみから成っていてもよいし、他の元素を1種類あるいは2種類以上副成分として含んでいてもよい。この成分元素としては、例えばAu、Ag、Al、Cu、Cr、Ni、Si、Ge等を挙げることができる。この反射層を形成する方法としては、真空蒸着法、スパッタ法、化学蒸着法(CVD)などの方法を用いることが可能である。反射層の厚みは、通常、30~500nm程度である。反射層上には、保護層を設ける。この保護層は記録膜および反射膜を保護できるものならば特に限定されない。たとえば、ポリカーボネート、アクリル、ポリスチレン、塩化ビニル、エポキシ、ポリエステルなどの高分子材料、あるいはSiO₂、Al₂O₃、AlNなどの無機物を用いることができる。なかでも、紫外線硬化アクリル樹脂は、容易に保護層を形成できるので好適である。これらは、単独で用いてもよいし、混合して用いてもよい。また、多層膜として2種以上を重ねて使用しても構わない。保護層の厚みは、3~50μm程度である。

【0013】

【実施例】以下本発明の実施例を示す。

【実施例1】バナジル・テトラオクチルナフタロシアン色素0.6gをn-オクタン20mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この溶液をスパイラルグループ付きのポリカーボネート製射出成形基板(外径120mm、厚さ1.2mm、トラックピッチ1.6μm)上に回転数1200rpmでスピコートした後、真空度1×10⁻⁴torr、50℃で12時間真空乾燥し、記録層を120nm形成した。この記録層中の残留溶媒量を測定するため、上記記録層を有する基板1枚をクロロホルム50mlに30秒間浸し、クロロホルム中に有機系色素層を溶出させ、この溶液のガスクロマトグラフ測定を行った。その結果、記録層に対して残留溶媒が2重量%存在することが確認された。さらに同じ基板を用いて、記録層上に厚さ90nmの純粋なAu膜を形成した。さらにこの反射層上に紫外線硬化樹脂をスピコート後、紫外線を照射し硬化させ、厚さ4μmの保護層を形成した。このようにして作製した光記録媒体に、光ディスク評価装置DDU-1000(パルステック工業製、レーザー波長781nm)およびEFMエンコーダー(KENWOOD(株)製)を用いて、線速度1.4m/s・記録レーザーパワー7mWで記録した。記録媒体を温度80℃、湿度85%の恒温恒湿層で2000時間、耐湿熱試験を行った後、光学顕微鏡でディスク表面を観察したところ1cm×1cm四方にはプリスターは確認されなかった。また、粘着テープ(Scotch 810)を用いて、この媒体の剥離試験を行ったが、反射膜の剥離は観測されなかった。

【0014】【比較例1】実施例1に対して、スピコート後に真空乾燥を行わずに光記録媒体を作製し信号を

記録した。この比較例において、記録層を形成した後に実施例1と同様に残留溶媒測定を行ったところ、記録層に対して残留溶媒が11重量%存在することが確認された。実施例1と同様にプリスター観察を行った結果、1cm×1cm四方に53個のプリスターが確認された。また、剥離試験を行ったところ、反射膜と記録膜の間で剥離し、粘着テープとともに反射膜および保護膜が剥がれてしまった。

【0015】【実施例2】シアニン色素NK529(日本感光色素)0.41gをメチルセロソルブ10mlに溶解し、塗布溶液を調製した。この溶液をスパイラルグループ付きのポリカーボネート製射出成形基板(外径120mm、厚さ1.2mm、トラックピッチ1.6μm)上に回転数1000rpmでスピコートした後、オープンで60℃、12時間送風乾燥し、記録層を120nm形成した。この記録層の残留溶媒測定を実施例1と同様に行ったところ、記録層に対して残留溶媒が10重量%存在することが確認された。次に、上記記録層上に厚さ80nmの純粋なAu膜を形成した。さらにこの反射層上に紫外線硬化樹脂をスピコート後、紫外線を照射し硬化させ、厚さ4μmの保護層を形成した。このようにして作製した光記録媒体に、記録レーザーパワー7.5mWで実施例1と同様にして記録した。また、実施例1と同様に耐湿熱試験を行った後、光学顕微鏡でディスク表面を観察したところ1cm×1cm四方に6個のプリスターが確認された。また、粘着テープ(Scotch 810)を用いて、この媒体の剥離試験を行ったが、反射膜の剥離は観測されなかった。

【0016】【比較例2】実施例2に対して、スピコート後に送風乾燥を行わずに光記録媒体を作製し信号を記録した。この比較例においても、記録層を形成した後に実施例1と同様に記録層の残留溶媒測定を行ったところ、記録層に対して残留溶媒が17重量%存在することが確認された。実施例1と同様にプリスター観察を行った結果、1cm×1cm四方に96個のプリスターが確認された。また、剥離試験を行ったところ、反射膜と記録膜の間で剥離し、粘着テープとともに反射膜および保護膜が剥がれてしまった。

【0017】

【発明の効果】以上説明した通り、本発明によれば、残留溶媒濃度を規定することによりプリスターの発生を抑え、かつ記録層と反射層の密着性のよい光記録媒体を提供することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】再生専用CDの断面図である。

【図2】追記型CDの1例を示す断面図である。

【符号の説明】

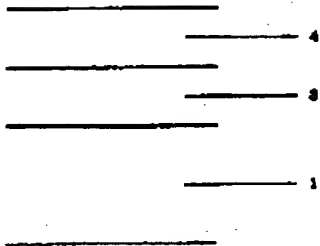
- 1 基板
- 2 記録層
- 3 反射層

(5)

特開平4-369577

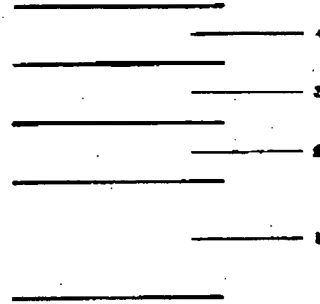
4 保護層

【図1】



- 1 基板
- 3 反射層
- 4 保護層

【図2】



- 1 基板
- 2 配線層
- 3 反射層
- 4 保護層

フロントページの続き

(72)発明者 浅見 琢夫
 神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
 東圧化学株式会社内